Ueber die Beweglichkeiten der Ionen ternärer Elektrolyte.

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät der vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Walter Althammer
aus **Hasserode** (Prov. Sachsen).

Halle (Saale)
Buchdruckerei Hohmann
1913.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn.

Meinem Vater

und

dem Andenken meiner Mutter.

Einleitung.

Die klassischen Untersuchungen Wilhelm Hittorfs: „Ueber die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse“ [1] sind für die Auffassung der Vorgänge beim Durchgang der Elektrizität durch eine Lösung von grundlegender Bedeutung geworden. Durch eingehendes Studium der bei der Elektrolyse an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen gelangte Hittorf zur Einführung des Begriffes der „Ueberführungszahl“.

Man versteht unter der Ueberführungszahl eines Ions denjenigen Bruchteil eines Grammäquivalentes, der durch einen beliebigen Querschnitt des Elektrolyten hindurchwandert, während an den Elektroden ein Grammäquivalent der beiden Ionenarten abgeschieden wird. Bezeichnet man mit n und 1-n die Ueberführungszahlen von Anion und Kation, mit V und U ihre Wanderungsgeschwindigkeiten, so besteht nach Hittorf die Beziehung $\frac{1-n}{n} = \frac{U}{V}$. Hieraus berechnen sich

$$n = \frac{V}{U+V} \qquad 1-n = \frac{U}{U+V}$$

Kohlrausch[2] gelang es, eine Beziehung zwischen den Hittorf'schen Ueberführungszahlen und dem Leitvermögen der Elektrolyte aufzustellen. Unter Zugrundelegung der Dissoziations-Theorie von Arrhenius läßt sich die Beziehung in folgender Weise ableiten:

An zwei gegenüberliegende Flächen eines prismatischen Gefäßes von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt, welches mit

[1] Ostwald's Klassiker, Bd. 21, 23.

[2] Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 167 (1879).

der Lösung eines binären Elektrolyten gefüllt ist, lege man eine Potentialdifferenz e. Die in der Zeiteinheit durch den Elektrolyten hindurchgehende Elektrizitätsmenge oder die Stromstärke (I) wird sich dann darstellen als Summe der durch jede Ionenart transportierten Elektrizitätsmenge. Diese Elektrizitätsmenge ist zunächst proportional der Ladung des Ions. Diese ist für alle Ionenarten gleich und beträgt F = 96 540 Coulomb pro Grammäquivalent. Ferner ist die transportierte Elektrizitätsmenge proportional der angelegten Potentialdifferenz e und der Aequivalentkonzentration (= Grammäquivalente im ccm) des Ions. Ist η die Aequivalentkonzentration des Elektrolyten, so beträgt sie für jede Ionenart $\alpha\eta$, wobei α den Dissoziationsgrad bedeutet. Endlich ist die transportierte Elektrizitätsmenge umgekehrt proportional der Reibung R, die das Ion auf seinem Wege durch die Flüssigkeit erfährt. Es ergibt sich also für die Stromstärke der Ausdruck

$$I = \alpha\eta\, e\, F \frac{1}{R_A} + \alpha\eta\, e\, F \frac{1}{R_K}$$

Die Größen $\frac{1}{R}$ bezeichnet man als Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und setzt $\frac{1}{R_A} = V$, $\frac{1}{R_k} = U$. Die Produkte $V\,F = v$, $U\,F = u$ heißen Beweglichkeiten der Ionen. Es wird also $I = \alpha\eta\,(u+v)\,e$.

Andererseits ist nach dem Ohm'schen Gesetze $I = \frac{e}{w}$. Da $w = \frac{1}{\varkappa}\frac{l}{q}$ im vorliegenden Falle[1] $w = \frac{1}{\varkappa}$ ist, wobei $\varkappa$ das spezifische Leitvermögen des Elektrolyten bedeutet, so folgt durch Gleichsetzen $\varkappa = \alpha\eta\,(u+v)$. Die Größe $\frac{\varkappa}{\eta} = \Lambda = \alpha\,(u+v)$ heißt Aequivalentleitvermögen.

Im Falle $\alpha = 1$, d. h. bei unendlicher Verdünnung des Elektrolyten wird $\Lambda_\infty = u + v$.

Diese von Kohlrausch gefundene Beziehung heißt das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen und be-

[1] wegen $l = 1$, $q = 1$.

sagt, daß jedem Ion in unendlicher Verdünnung eine ganz bestimmte Beweglichkeit zukommt, unabhängig davon, in welcher Verbindung es sich befindet.

Durch Kombination der Hittorfschen Ueberführungszahlen $n = \frac{v}{u+v}$, $1-n = \frac{u}{u+v}$ mit dem Grenzwert des Aequivalentleitvermögens für unendliche Verdünnung $\Lambda_\infty = u+v$ findet man für die Ionenbeweglichkeiten die Ausdrücke

$$v = n\ \Lambda_\infty \quad u = (1-n)\ \Lambda_\infty.$$

In seiner Arbeit: „Ueber die Ionenbeweglichkeiten im Wasser“[1] hat Kohlrausch dann eine umfassende kritische Darstellung des gesamten vorliegenden Materiales an Ueberführungs- und Leitfähigkeitsmessungen gegeben und dabei sein Gesetz für die binären Elektrolyte in vollem Umfange bestätigt gefunden. Bei den ternären Elektrolyten, sowie bei solchen aus zwei zweiwertigen Ionen ergaben sich dagegen Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Erfahrung. Wenn überhaupt, so konnten diese nur beseitigt werden durch eine Vermehrung des vorliegenden Zahlenmateriales, d. h. durch neue Leitfähigkeits- und Ueberführungsmessungen an 2×1- und 2×2-wertigen[2] Salzen.

Kohlrausch spricht sich über die Verhältnisse, welche bei den mehrwertigen Elektrolyten vorliegen, folgendermaßen aus[3]:

„Das vorliegende Material ist in den Ueberführungszahlen verdünnter Lösungen und in deren Leitvermögen sehr lückenhaft.

Trotz der Unvollständigkeit läßt sich erkennen, daß der, die Elektrolyte aus zwei einwertigen Ionen auszeichnende gute Anschluß an die Theorie hier nicht mehr besteht, sodaß man schließen muß, daß entweder die Theorie Lücken enthält, oder daß das Zahlenmaterial anfechtbar ist.“

---

[1] Kohlrausch, Zeitschrift für Elektrochemie XIII, 333 (1907).

[2] Als 2×1-wertig bezeichnet man Salze mit zweiwertigem Kation und zwei einwertigen Anionen, z. B. $MnCl_2$; als 2×2-wertig entsprechend solche vom Typ $CaSO_4$.

[3] a. a. O.

Im folgenden teile ich die Ergebnisse von Ueberführungs- und Leitfähigkeitsmessungen mit, die ich an einer Reihe ternärer Elektrolyte ausgeführt habe. Dabei habe ich die größte Sorgfalt auf die Erzielung von Präzisionsmessungen verwendet.

Für die Untersuchungen wählte ich eine Gruppe von Salzen, an welcher bisher nur einige orientierende Messungen ausgeführt sind, während eine systematische quantitative Untersuchung, wie sie der Zweck der vorliegenden Arbeit erfordert, vollständig fehlt. Es sind dies die Chloride und Bromide von Nickel, Kobalt und Mangan. Maßgebend bei dieser Auswahl war vor allem der Umstand, daß nach den bisherigen Untersuchungen die genannten Salze in wässeriger Lösung keine merkliche Hydrolyse aufweisen, sodaß die dadurch bedingten Fehlerquellen ausgeschlossen erscheinen. Um jedoch sicher zu gehen, habe ich auf elektromotorischem Wege besondere Messungen hierüber angestellt.

Ergebnisse der Messungen.

I. Ueberführungsmessungen.

Wie einleitend bemerkt, ist von den Ueberführungsverhältnissen der hier behandelten Salze wenig bekannt.

Ueberführungsmessungen am Manganchlorid sind bisher von Hittorf[1] und von Bein[2] ausgeführt. Hittorf gibt als Ueberführungszahl des Anions folgende Werte an (Die Konzentrationen sind auf Mol im Liter umgerechnet):

Temp.	Konz.	$n_{Cl.}$
6°,6	ca 2,3 molar	0,758
9°	„ 0,04 „	0,682

während Bein in einer 0,05 molaren Lösung bei 18° den Wert 0,613 findet.

An derselben Stelle hat Bein die Ueberführungszahl des Kobaltchlorids bestimmt und folgende Werte ermittelt:

Temp.	Konz.	$n_{Cl.}$
18°	0,05 molar	0,585
26°	2,8 „	0,737
97°	2,8 „	0,79

Die Ergebnisse der genannten Autoren können jedoch nicht als endgültig angesehen werden. Denn sowohl gegen die Versuchsanordnung Hittorf's (wegen des benutzten „Membranenapparates") als auch gegen diejenige von Bein[3] sind

---

[1] a. a. O.

[2] Bein, Zeitschr. f. phys. Chemie 27, 43 (1898).

[3] Vgl. hierzu Jahn: Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen (Zeitschr. f. phys. Chemie 37, 673 [1901]).

Bedenken erhoben worden, welche eine Wiederholung ihrer Versuche rechtfertigen. Abgesehen davon würden die Zahlen auch nicht für weitere Schlußfolgerungen, wie die Berechnung der Ionenbeweglichkeiten verwertbar sein, da sie durchgängig an zu konzentrierten Lösungen erhalten sind.

In konzentrierten, selbst noch in 0,05 molaren Lösungen, nämlich können ganz erhebliche Störungen in den tatsächlichen Ueberführungsverhältnissen auftreten, auf welche schon Hittorf in seiner oben angeführten Arbeit hingewiesen hat. Bei seinen Ueberführungsmessungen an Lösungen von Halogeniden zweiwertiger Metalle fand Hittorf in vielen Fällen außerordentlich verschiedene Werte für die Ueberführungszahl, je nach der Konzentration der untersuchten Lösung. In einzelnen extremen Fällen, wie z. B. in einer sehr konzentrierten Kadmiumchloridlösung, fand er sogar die Ueberführungszahl des Anions größer als eins, bezw. die des Kations negativ.

Es ist also die Ueberführungszahl abhängig von der Konzentration und zwar in der Weise, daß die Ueberführungszahl des Anions mit wachsender Verdünnung abnimmt.

Man deutet dieses Verhalten durch Annahme komplexer Ionen. Wenn beispielsweise A. A. Noyes[1] für das Baryumchlorid bei 25° in den Konzentrationen 0,1 und 0,02 molar als Ueberführungszahl des Chlors die Werte 0,5853 und 0,5578 findet, so erklärt sich dies zwanglos, wenn man annimmt, daß neben den einfachen Ionen $B\ddot{a}$ und Cl' und den undissoziierten $BaCl_2$-Molekülen noch komplexe Ionen von der Form $BaCl_3'$ oder $BaCl_4''$ in der Lösung vorhanden sind. Diese Komplexionen würde man als entstanden durch Addition eines oder mehrerer Cl'-Ionen an ein (elektrisch neutrales) $BaCl_2$-Molekül anzusehen haben und ihnen demzufolge die Strukturformeln $(BaCl_2)\,Cl'$ oder $(BaCl_2)\,Cl_2''$ erteilen. Da die Komplexe mit den einfachen Anionen zur Anode wandern, so werden sie also die Ueberführungszahl des Anions (scheinbar) vergrößern.

---

[1] Noyes, Zeitschrift f. phys. Chemie 36, 80 (1901).

Fortschreitende Verdünnung dagegen wird der Komplexbildung entgegen wirken und praktisch zu einem Zustande führen, in welchem sich außer undissoziierten $BaCl_2$-Molekülen nur noch einfache Ba- und Cl'-Ionen in Lösung befinden. Von diesem Punkte an wird die Ueberführungszahl konstant bleiben; sie hat ihren Endwert oder „Grenzwert“ erreicht.

Für die Verwertung der Ueberführungsmessungen zur Aufstellung von Ionenbeweglichkeiten kommt natürlich nur der Grenzwert in Frage.

Wie besondere, unten mitgeteilte Messungen an den Mangansalzen ergaben, wird der Grenzwert bei den untersuchten Salzen zwischen den Konzentrationen 0,02 und 0,01 molar erreicht. Daher wurden Ueberführungsmessungen im allgemeinen nur in den Konzentrationen 0,02, 0,01 und 0,005 molar vorgenommen. Zu den Messungen benutzte ich einen Apparat der beistehenden, von Hittorf angegebenen Form (Fig. 1), der auch von Jahn[1] mit bestem Erfolge bei

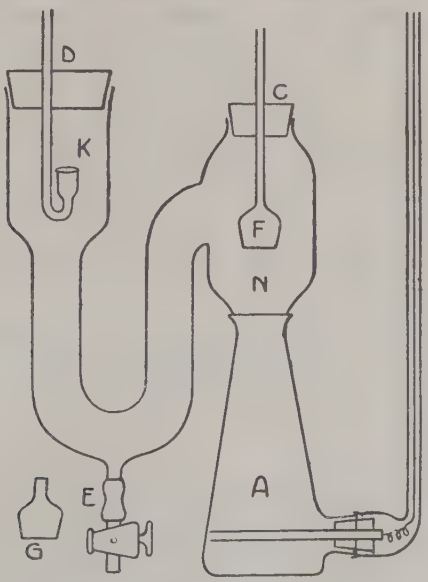

Fig. 1.

[1] a. a. O. und
Jahn, Zeitschr. f. phys. Chemie 38, 127 (1901).

seinen zahlreichen wertvollen Untersuchungen angewandt worden ist.

A ist das Anoden-, K das Kathodengefäß. Die Neutralschicht befand sich in N. Die Anode wurde mittels eines Gummistopfens durch den seitlichen Ansatz von A geführt. Für den Versuch wurde der Ansatz E mittels Quetschhahnes verschlossen und der Apparat mit der Lösung beschickt. Nachdem etwa anhaftende Luftblasen sorgfältig entfernt waren, wurden die Stopfen C und D eingesetzt und das Kathodenrohr vorsichtig in die Flüssigkeit gesenkt. In der Biegung des Kathodenrohres befand sich etwas Quecksilber zur Vermittelung der Stromzuleitung, auf dem Quecksilber eine Schicht konzentrierter $ZnCl_2$-Lösung und darüber eine Schicht der zu untersuchenden Lösung, um eine Vermischung der $ZnCl_2$-Lösung mit dem Inhalt des Apparates beim Versenken des Kathodenrohres zu verhindern. Danach wurde der ganze Apparat in ein Wasserbad von 18^0 gebracht. Nach Beendigung des Versuches wurde der Glasstopfen F vorsichtig gesenkt, der Apparat herausgehoben und sauber abgetrocknet. Dann wurde das Gefäß A abgenommen und, nachdem oben vorsichtig einige cm^3 seines Inhaltes abpipettiert worden waren, mit dem zugehörigen Glasstopfen G verschlossen und gewogen. Der Inhalt von K wurde durch E abgelassen und die verbleibende Mittelschicht durch Lüften von F in ein Gefäß gebracht, dem die zur Analyse erforderlichen Mengen mit der Pipette entnommen wurden.

Der Apparat wurde in zwei durch die Länge der neutralen Mittelschicht sich unterscheidenden Größen angewandt. Die Anodengefäße faßten bei beiden etwa 150 cm^3. Insgesamt faßte der eine Apparat etwa 350 cm^3, der andere, mit größerem Elektrodenabstand, etwa 500 cm^3. Der zweite Apparat diente zur Untersuchung der verdünntesten Lösungen.

Die Apparate, mit denen im hiesigen Laboratorium Ueberführungsmessungen in größerer Anzahl vorgenommen sind, haben sich für ihren Zweck sehr geeignet erwiesen. Bei verdünnten Lösungen bereitet es bekanntlich Schwierigkeiten, eine

unveränderte Mittelschicht zu erzielen. Dies gelang mit den beschriebenen Apparaten in allen Fällen; bei den Lösungen von der Konzentration 0,01 molar abwärts allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Dauer der Elektrolyse nicht wesentlich länger ausgedehnt wurde, als bis etwa 0,1 gr. Silber im Voltameter abgeschieden war. Die Elektrolysen wurden — je nach der Konzentration der angewandten Lösung – mit einer Stromstärke von 0,004 bis 0,008 Ampere vorgenommen. Sie erforderten eine Versuchsdauer von 4 bis 6 Stunden.

Als Anode diente bei der Untersuchung der Mangansalze ein gut amalgamierter Zinkstab. Für die anderen Lösungen mußte ein ebensolcher aus Kadmium genommen werden, da das Zink eine Zersetzung dieser Lösungen unter schwacher Gasentwickelung bewirkte.

Zur Berechnung der Ueberführungszahlen wurde die Konzentrationszunahme im Anodenraum gemessen. Die Brombestimmungen erfolgten maßanalytisch nach Volhard; die Chlorbestimmungen wurden nach dem von Jahn[1] beschriebenen modifizierten Verfahren ausgeführt. Hierzu sei bemerkt, daß das Erhitzen der Lösungen (zum Absetzen des Chlorsilbers) und ebenso das Filtrieren unter Lichtabschluß vorgenommen wurden. Das Chlorsilber behielt so seine weiße Farbe bis zuletzt unverändert bei.

Während die Chlorbestimmung nach dem gewöhnlichen Verfahren von Volhard für die hier in Frage kommenden geringen Konzentrationen nicht die angestrebte und notwendige Genauigkeit verbürgt, ergibt die Brombestimmung nach dem modifizierten Verfahren keinen Unterschied gegen das gewöhnliche. Es wurden z. B. bei der Analyse einer Bromidlösung gefunden:

nach Volhard 0,16279 % Br
„ „ modif. 0,16294 % „ .

Bei den Brombestimmungen kann also von dem zeitraubenden Abfiltrieren des Niederschlages abgesehen werden,

[1] a. a. O.

ohne daß dadurch die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigt wird.

Für die Berechnung gelangten nur solche Analysen zur Verwertung, deren Resultate um nicht mehr als 0,1 bis 0,15 % ihres Wertes von einander abwichen. Bei den mannigfachen Fehlerquellen, die bei Ueberführungsmessungen vorkommen, ist die konsequente Beachtung dieses Punktes besonders wichtig. Denn nur so kann es gelingen, den Fehler in den resultierenden Werten für die Ueberführungszahl in den Grenzen 1 bis 0,5 % zu halten.

Zur Maßanalyse wurden verwandt etwa 0,02 normale Rhodanammoniumlösungen und Silberlösungen, deren Gehalt sich zwischen 0,05 bis 0,02 normal bewegte. Auf genaue Einstellung der Lösungen und öftere Kontrolle ihres Gehaltes wurde besondere Sorgfalt verwandt.

Die Bestimmung des Faktors der Rhodanammoniumlösung erfolgte mittels festen Silbernitrates. Der Gehalt der Silberlösung wurde durch Einstellen gegen die Rhodanlösung ermittelt.

Es wurde auf diese Weise z. B. gefunden:

a) Bei der Einstellung der Rhodanammoniumlösung gegen festes Silbernitrat:

	0,017803 - normal
Gehalt der Rhodanammoniumlösung	0,017812 - normal
	0,017800 - normal
im Mittel	0,017805 - normal.

b) Bei der Einstellung der Silbernitratlösung gegen die 0,017805 — normale Rhodanammoniumlösung:

	0,028089 - normal
Gehalt der Silbernitratlösung	0,028094 - normal
	0,028071 - normal
im Mittel	0,028085 - normal.

Infolge der geringen Aenderung der Ueberführungszahl mit geringen Aenderungen der Konzentration, wurde auf eine besondere Bestimmung der Volumkonzentrationen der Lösungen durch Dichtebestimmungen mit dem Pyknometer verzichtet. Die Dichten wurden vielmehr nur so ermittelt, daß die zur Analyse dienenden Proben mittels ausgewogener Pipetten gleich 10 oder 20 cm^3 genommen und auf $^1/_{10}$ mgr gewogen wurden. Mit den so gewonnenen Werten sind die in der ersten Spalte der Tabellen gegebenen Volumkonzentrationen berechnet.

Die für die Untersuchungen verwandten Salze waren reinste, von Kahlbaum bezogene Präparate, die noch mehrmals umkristallisiert wurden.

Zur Herstellung der Lösungen ist Leitfähigkeitswasser $(\varkappa = \text{ca } 2 \cdot 10^{-6})$ benutzt worden.

Die Versuchstemperatur — 18^0 — wurde durch ein Wasserbad konstant gehalten.

Die gefundenen Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen I bis VIII zusammengestellt.

Der Vollständigkeit halber und zum Vergleich habe ich auch die Ueberführungszahlen der Jodide der drei Metalle angegeben, die gleichfalls im hiesigen Laboratorium von W. Riedel[1] ermittelt worden sind.

[1] Riedel, Diss. Halle 1913.

Tabelle I.

Nickelchlorid.

Vol. d. Lös. in d. ein Mol. gelöst ist in Litern	Analysen d. urspr. Lösung: Einzelwerte % Cl.	Analysen d. urspr. Lösung: Mittel % Cl.	Analysen der Mittelschicht % Cl.	Analysen d. Anodenlös: Einzelwerte % Cl.	Analysen d. Anodenlös: Mittel % Cl.	Im Voltameter abgeschied. Ag-Menge	Gewicht d. Anodenlösung (ohne Cd.)	Ueberführungszahl des Anions: Einzelwerte	Ueberführungszahl des Anions: Mittel
48,18	0,14 655 0,14 648 0,14 662	0,14 655	0,14 671	0,16 980 0,16 966	0,16 973	0,1532	133,4065	0,6152	
			0,14 634	0,16 604 0 16 617 0,16 591	0,16 604	0,1289	133,3390	0,6136	
									0,6144
97,01	0,071 342 0,071 362 0,071 281	0,071 328	0,071 349	0,083 567 0,083 524 0,083 658	0,083 583	0,0830	135,3407	0,6081	
			0,071 283	0,088 028 0,088 138 0,088 082	0,088 083	0,1126	133,1646	0,6045	
									0,6063
175,4	0,040 412 0,040 395 0,040 410	0,040 406	0,040 368	0.057 355 0,057 320	0,057 338	0,1120	131,4929	0,6049	
			0,040 379	0,054 395 0,054 435	0,054 415	0,0952	135,2890	0,6057	
									0,6053

Tabelle II.

Nickelbromid.

Vol. d Lös. in d. ein Mol gelöst ist in Litern	Analysen d. urspr. Lösung: Einzelwerte % Br.	Analysen d. urspr. Lösung: Mittel % Br.	Analysen der Mittelschicht % Br.	Analysen d. Anodenlös.: Einzelwerte % Br.	Analysen d. Anodenlös.: Mittel % Br.	Im Voltameter abgeschied Ag-Menge	Gewicht d Anodenlösung (ohne Cd.)	Ueberführungszahl des Anions: Einzelwerte	Ueberführungszahl des Anions: Mittel
50,36	0,31 554 0,31 516 0,31 529	0,31 533	0,31 575	0,36 435 0,36 482	0,36 459	0,1478	136,0015	0,6133	
			0,31 548	0,36 469 0,36 442	0,36 456	0,1487	136,4453	0,6110	
									0,6122
98,72	0,16 152 0,16 173 0,16 171	0,16 165	0,16 153	0,20 022 0,20 049 0,20 032	0,20 034	0,1151	133,4093	0,6062	
			0,16 157	0,20 142 0,20 138 0,20 131	0,20 137	0,1209	136,2974	0,6051	
									0,6057
194,8	0,081 890 0,081 964 0,081 848	0,081 901	0,081 992	0,11 712 0,11 704	0,11 708	0,1057	134,9560	0,6058	
			0,081 892	0,11 721 0,11 734	0,11 728	0,1079	137,2385	0,6077	
									0,6068

Tabelle III.

Kobaltchlorid.

Vol. d. Lös. in d. ein Mol gelöst ist in Litern	Analysen d. ursp. Lösung: Einzelwerte % Cl.	Analysen d. ursp. Lösung: Mittel % Cl.	Analysen der Mittelschicht % Cl.	Analysen d. Anodenlös.: Einzelwerte % Cl.	Analysen d. Anodenlös.: Mittel % Cl.	Im Voltameter abgeschied Ag-Menge	Gewicht d. Anodenlösung (ohne Cd.)	Ueberführungszahl des Anions: Einzelwerte	Ueberführungszahl des Anions: Mittel
49,73	0,14 182 0,14 187 0,14 191	0,14 187	0,14 181	0,16 190 0,16 205 0,16 197	0,16 197	0,1409	139,7116	0,6067	
49,44	0,14 267 0,14 275 0,14 279	0,14 274	0,14 282	0,16 713 0,16 726	0,16 720	0,1635	134,3960	0,6123	0,6100
98,19	0,072 081 0,072 163 0,072 110	0,072 118	0,072 061 0,072 042	0,086 060 0,086 026 0,085 916 0,087 028 0,087 151	0,086 001 0,087 090	0,0971 0,1030	137,7952 136,1729	0,5997 0,6023	0,6010
193,4	0,036 623 0,036 644 0,036 635	0,036 634	0,036 643 0,036 653	0,051 026 0,051 000 0,051 013 0,050 195 0,050 194	0,051 013 0,050 195	0,1008 0,0948	138,9925 137,8086	0,6034 0,5998	0,6016

Tabelle IV.

Kobaltbromid.

Vol. d. Lös. in d. ein Mol gelöst ist in Litern	Analysen d. urspr. Lösung: Einzelwerte % Br.	Analysen d. urspr. Lösung: Mittel % Br.	Analysen der Mittelschicht % Br.	Analysen d. Anodenlös.: Einzelwerte % Br.	Analysen d. Anodenlös.: Mittel % Br.	Im Voltameter abgeschied. Ag-Menge	Gewicht d. Anodenlösung (ohne Cd)	Ueberführungszahl des Anions: Einzelwerte	Ueberführungszahl des Anions: Mittel
52,41	0,30 275 0,30 250 0,30 286	0,30 270	0,30 291	0,34 704 0,34 692 0,34 730	0,34 709	0,1347	136,2500	0,6075	
			0,30 289	0,35 015 0,34 985 0,35 029	0,35 010	0,1442	137,1620	0,6101	0 6088
101,1	0,15 732 0,15 748 0,15 739	0,15 740	0,15 729	0,19 247 0,19 229	0,19 238	0,1072	137,1310	0,6048	
			0,15 752	0,18 854 0,18 837	0,18 861	0,0966	137,3849	0,6002	0.6025
197,6	0,080 707 0,080 791 0,080 733	0,080 744	0,080 714	0,11 635 0,11 645	0,11 640	0,1090	136,5610	0,6033	
			0,080 724	0,11 649 0,11 655	0,11 652	0,1087	136,2520	0,6056	0,6045

Tabelle V.

Manganchlorid.

Vol. d. Lös. in d. ein Mol. gelöst ist in Litern	Analysen d. urspr. Lösung: Einzelwerte % Cl.	Analysen d. urspr. Lösung: Mittel % Cl.	Analysen der Mittelschicht % Cl.	Analysen d. Anodenlös.: Einzelwerte % Cl.	Analysen d. Anodenlös.: Mittel % Cl.	Im Voltameter abgeschied. Ag-Menge	Gewicht d. Anodenlösung (ohne Zn)	Ueberführungszahl der Anions: Einzelwerte	Ueberführungszahl der Anions: Mittel
19,97	0,35 324 0,35 376 0,35 329	0,35 340	0 35 326 0,35 318	0,37 313 0,37 259 0,37 251	0,37 274	0.1271	135,9554	0,6293	
19,88	0,35 951 0,35 994 0,36 002	0,35 982	0,36 046 0,36 037	0,38 895 0,38 888 0,38 860	0,38 881	0,1968	136,7234	0,6273	
									0,6283
39,75	0,17 825 0,17 804	0,17 815	0,17 789 0,17 818 0,17 822	0,20023 0,20007 0,20011 0,20276 0,20274 0,20275	0,200 14 0,202 74	0,1512 0,1665	138,4537 136,9936	0,6131 0,6163	
									0,6147

Tabelle V, Fortsetzung.

Manganchlorid.

Vol d. Lös. in d. ein Mol. gelöst ist in Litern	Analys. d. urspr. Lösung: Einzelwerte % Cl.	Analys. d. urspr. Lösung: Mittel % Cl.	Analysen der Mittelschicht % Cl.	Analysen d. Anodenlös.: Einzelwerte % Cl.	Analysen d. Anodenlös.: Mittel % Cl.	Im Voltameter abgeschied Ag-Menge	Gewicht d. Anodenlösung (ohne Zn.)	Ueberführungszahl der Anions: Einzelwerte	Ueberführungszahl der Anions: Mittel
97,67	0,072 322 0,072 322	0,072 322	0,072 418	0,098 688 0,098 645 0,098 727	0,098 687	0,1817	136,2543	0,6018	
			0,072 355	0,093 828 0,093 939	0,093 884	0,1481	136,6973	0,6058	0,6038
96,60	0,073 300 0,073 320 0,073 286	0,073 302	0,073 313	0,098 824 0,098 902	0,098 863	0,1731	133,9670	0,6020	
			0,073 340	0,097 438 0,097 429	0,097 434	0,1650	135,5690	0,6044	0,6032
178	0,040 038 0,040 083 0,040 019	0,040 037	0,039 997	0,064 028 0,064 082	0,064 055	0,1655	136,5508	0,6030	0,6030

Tabelle VI.

Manganbromid.

Vol. d. Lös. in d. ein Mol gelöst ist in Litern	Analysen d. urspr. Lösung: Einzelwerte % Br.	Analysen d. urspr. Lösung: Mittel % Br.	Analysen der Mittelschicht % Br.	Analysen d. Anodenlös.: Einzelwerte % Br.	Analysen d. Anodenlös.: Mittel % Br.	Im Voltameter abgeschied. Ag-Menge	Gewicht d. Anodenlösung ohne Zn.)	Ueberführungszahl des Anions: Einzelwerte	Ueberführungszahl des Anions: Mittel
20,08	0,79 197 0,79 258 0,79 250	0,79 235	0,79 258	0,85 666 0,85 696	0,85 681	0,1917	138,4028	0,6310	
21,43	0,74 252 0,74 183 0,74 218	0,74 218	0,74 205 0,74 247	0,80 930 0,80 851 0,80 936	0,80 906	0,1948	134,9733	0,6292	
									0,6301
49,67	0,32 018 0,32 020 0 32 023	0,32 021	0,32 043	0,37 480 0,37 488	0,37 484	0,1606	133,5880	0,6160	
			0,32 062	0,37 673 0,37 720 0,37 692	0,37 695	0,1684	134,1448	0,6126	
									0,6143
98,04	0,16 267 0,16 294 0,16 270	0,16 277	0,16 303	0,22 816 0,22 848 0,22 826	0,22 830	0,1962	135,4433	0,6114	
			0,16 283	0,22 653 0,22 680 0,22 676	0,22 670	0,1933	136,2862	0,6091	
									0,6103
197,0	0,081 051 0,081 048 0,081 066	0,081 055	0,080 900	0,12 138 0,12 150 0,12 143	0,12 144	0,1201	134,5912	0,6112	
194,4	0,082 136 0,082 110	0,082 123	0,082 200	0,11 558 0,11 563	0,11 561	0,1003	135,3002	0,6101	
									0,6107

Tabelle VII.

Zusammenstellung der Mittelwerte der Ueberführungszahlen der Anionen.

$\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	$NiCl_2$	$NiBr_2$	$CoCl_2$	$CoBr_2$	$MnCl_2$	$MnBr_2$
0,05					0,6288	0,6301
0,02	0,6144	0,6122	0,6100	0,6088	0,6147	0,6143
0,01	0,6063	0,6057	0,6010	0,6025	0,6035	0,6103
0,005	0,6053	0,6068	0,6016	0,6045	0,6030	0,6107

Tabelle VIII.

Grenzwerte der Ueberführungszahlen der Anionen.

$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiJ_2
0,6058	0,6063	0,6035

$CoCl_2$	$CoBr_2$	CoJ_2
0,6013	0,6035	0,6045

$MnCl_2$	$MnBr_2$	MnJ_2
0,6034	0,6105	0,6068

II. Leitfähigkeitsmessungen.

Leitfähigkeitsmessungen an den erwähnten Salzen liegen, ebenso wie Ueberführungsmessungen, nur in ganz geringer Anzahl vor.

Einige Angaben über die Leitfähigkeit von Kobalt- und Manganchlorid finden sich bei Trötsch[1] und Long[2]. Die Mitteilungen der genannten Autoren beziehen sich jedoch nur auf verhältnismäßig konzentrierte Lösungen und sind mit meinen Messungen nicht vergleichbar.

Einen Vergleich mit meinen Messungen gestatten dagegen die von E. Franke[3] am Nickel- und Kobaltchlorid angestellten Leitfähigkeitsmessungen. Franke findet in seiner Arbeit: „Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit von Salzen und Säuren in wässeriger Lösung“ für die Aequivalentleitfähigkeiten der beiden Salze:

	$^1/_2 NiCl_2$	$^1/_2 CoCl_2$
v	Λ	Λ
32	107,2	107,1
64	113,9	112,3
128	118,3	117,6
256	122,6	121,5
512	125,6	124,5
1024	127,1	126,5

Die Zahlen beziehen sich auf 25° und sind auf $Ohm^{-1}\ cm^{-1}$ umgerechnet.

Die Franke'schen Werte zeigen im einzelnen ziemlich erhebliche Abweichungen gegenüber den von mir gefundenen Zahlen (siehe unten).

[1] Trötsch, Wiedemann's Ann. 41, 259 (1890).
[2] Long, „ „ 11, 37 (1880).
[3] E. Franke, Zeitschr. f. phys. Ch. 16, 463 (1895).

Während der Durchführung meiner Messungen erschien eine Arbeit von Winston und Jones[1], in der die Aequivalentleitfähigkeit des Kobaltbromids bei 25° wie folgt angegeben ist:

v	Λ	v	Λ
4	77,80	512	112,25
8	85,64	1024	115,78
32	96,65	2048	117,14
128	107,01	4096	118,39

Im Gegensatz zu den Werten Franke's sind diese Zahlen durchgängig beträchtlich kleiner als die von mir gefundenen.

Die unten angeführten Aequivalentleitfähigkeiten sind nach dem bekannten und allgemein angewandten Verfahren von Kohlrausch gewonnen worden. Von einer näheren Beschreibung der Versuchsanordnung darf wohl Abstand genommen werden. Es sei nur angegeben, daß mit abgeglichenen Vergleichswiderständen gearbeitet wurde und daß die Kaliberkorrektionen des Brückendrahtes in jedem Falle berücksichtigt wurden.

Fig. 2.

Als Widerstandsgefäß diente ein zylindrisches Gefäß aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Stopfen, in den die parallelen, horizontalen platinierten Platinelektroden eingeschmolzen waren. (S. Fig. 2).

Die Kapazität des Gefäßes wurde vor und nach jeder Versuchsreihe mittels $^1/_{10}$ normaler Kaliumchloridlösung bestimmt. Für die Berechnung wurde das Mittel aus beiden Werten genommen.

Die untersuchten Salze waren Kahlbaumsche Präparate, welche zur vollständigen Reinigung wiederholt aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert wurden.

[1] Winston u. Jones, American Chemical Journal 46, 400 (1911).

Von jedem Salz wurde eine $^1/_{20}$ molare Lösung hergestellt. Auf die genaueste Einstellung der Lösungen wurde größte Sorgfalt verwendet und, wenn nötig, eine acht- bis zehnmalige Titration zur Kontrolle nicht gescheut.

Es gelang auf diese Weise, den Gehalt der Lösungen meist bis auf weniger als 0,1 % genau zu bestimmen. Z. B. ergab sich der Faktor der $^1/_{20}$ molaren Kobaltchloridlösung zu $f = \frac{0{,}09998}{0{,}10005}$ oder im Mittel zu f = 0,10002. An der $^1/_{20}$-molaren Manganbromidlösung wurde entsprechend gefunden $f = \frac{0{,}10003}{0{,}09994,}$ im Mittel f = 0,09999.

Die Leitfähigkeiten wurden durchgängig in den Konzentrationen $^1/_{20}$ bis $^1/_{5120}$ molar bestimmt. Aus den $^1/_{20}$ molaren Lösungen wurden die übrigen Konzentrationen durch Verdünnen auf entsprechende Volumina erhalten. Hierfür wurden sorgfältig ausgewogene Meßkolben aus Jenaer Glas und ein Satz von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichter Pipetten verwandt.

Mit jedem Salze wurden zwei Versuchsreihen angestellt. Für die erste Reihe wurden die Lösungen durch Verdünnen der jeweils konzentrierten auf das doppelte Volum hergestellt. Für die zweite Reihe wurden die Lösungen durch anderweitige Verdünnung erhalten; z. B. ergaben 25 cm³ einer $^1/_{20}$ molaren Lösung durch Auffüllen auf 100 cm³ eine $^1/_{80}$ molare, oder 50 cm³ $^1/_{40}$ molarer Lösung durch Auffüllen auf 200 cm³ eine $^1/_{160}$ molare Lösung usw.

Die auf beiden Wegen ermittelten Aequivalentleitfähigkeiten zeigen ausgezeichnete Uebereinstimmung. Die Einstellungen auf der Brücke überschritten selten die Ablesefehler.

Die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Leitfähigkeitswerte beziehen sich auf 25°. Diese Versuchstemperatur wurde in einem großen Wasserthermostaten durch einen gut regulierenden Thermoregulator gewährleistet.

Nickelchlorid.

v	Λ_1	Λ_2	Λ
20	96,45	96,51	96,48
40	101,75	101,67	101,71
80	107,82	107,82	107,82
160	112,44	112,52	112,48
320	115,81	115,79	115,80
640	118,65	118,79	118,72
1280	121,41	121,54	121,48
2560	123,50	123,66	123,58
5120	125,30	125,16	125,23

Nickelbromid.

v	Λ_1	Λ_2	Λ
20	99,76	99,83	99,80
40	105,22	105,18	105,20
80	110,25	110,32	110,29
160	114,67	114,60	114,64
320	118,82	118,81	118,82
640	121,75	121,64	121,70
1280	124,27	124,35	124,31
2560	126,59	126,68	126,64
5120	127,53	127,69	127,61

Kobaltchlorid.

v	Λ_1	Λ_2	Λ
20	96,18	96,21	96,20
40	101,50	101,50	101,50
80	107,55	107,61	107,58
160	112,35	112,31	112,33
320	115,65	115,70	115,68
640	118,43	118,42	118,43
1280	121,07	120,97	121,02
2560	123,19	123,38	123,29
5120	124,85	125,06	124,96

Kobaltbromid.

v	Λ_1	Λ_2	Λ
20	99,52	99,43	99,48
40	104,89	104,97	104,93
80	110,02	109,98	110,00
160	114,48	114,44	114,46
320	118,60	118,61	118,60
640	121,40	121,50	121,45
1280	124,08	123,97	124,03
2560	126,37	126,54	126,46
5120	127,29	127,55	127,42

Manganchlorid.

v	Λ_1	Λ_2	Λ
20	96,30	96,22	96,26
40	102,35	102,45	102,40
80	108,04	108,10	108,07
160	113,03	112,96	113,00
320	116,79	116,87	116,83
640	120,34	120,46	120,40
1280	123,68	123,52	123,60
2560	125,51	125,60	125,56
5120	126,90	127,05	126,98

Manganbromid.

v	Λ_1	Λ_2	Λ
20	100,41	100,35	100,38
40	106,07	106,02	106,05
80	111,56	111,44	111,50
160	116,52	116,64	116,58
320	120,27	120,33	120,30
640	124,13	124,08	124,11
1280	125,17	125,29	125,23
2560	126,40	126,22	126,31
5120	127,32	127,48	127,40

III. Hydrolysemessungen.

Für die Messung der hydrolytischen Dissoziation sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden. Am häufigsten sind die katalytische Wirkung der H-Ionen auf die Zuckerinversion und die Esterverseifung zur quantitativen Bestimmung der Hydrolyse verwandt worden.

Die im folgenden mitgeteilten Hydrolysemessungen wurden nach einer elektrometrischen Methode[1] ausgeführt. Diese Methode ist den genannten vorzuziehen wegen ihrer weit größeren Empfindlichkeit. Sie gestattet noch, [H·]-Ionen-Konzentrationen von $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ nachzuweisen. Außerdem sind bei ihr störende Nebenwirkungen durch den Einfluß der Neutralsalze ausgeschlossen.

Die Methode beruht darauf, daß die E. M. K. eines Elementes von der Zusammensetzung

$$H_2 \text{ Salzlösung, } | \text{ ges. KCl } \tfrac{n}{10} \text{ Kalomelelektrode}$$

gemessen und daraus wie folgt der Grad der Hydrolyse berechnet wird: Das Potential der Wasserstoffelektrode ist gegeben durch die Formel

$$\pi_0 - \pi_1 = \frac{RT}{F} \ln [H^\cdot]$$

Durch Einführung von

$$R = 8{,}3167 \text{ Watt-Sek}$$
$$F = 96540 \text{ Coul}$$
$$T = 273 + 25 = 298$$

und durch Uebergang vom natürlichen zum Brigg'schen Logarithmus folgt

$$\pi_0 - \pi_1 = 0{,}0591 \lg [H^\cdot]$$

Hierin bedeutet π_1 das zu messende Potential der Lösung von der Wasserstoffionenkonzentration $[H^\cdot]$, π_0 dasjenige einer Lösung von normaler Wasserstoffionenkonzentration. Das Potential der Dezinormalkalomelelektrode gegen

[1] Denham, Journ. Chem. Soc., London 93, 341/63 (1908).

die Normalwasserstoffelektrode ist nach Auerbach[1] zu setzen gleich + 0,337 V.

Für die Kombination

$$H_2 \,\frac{mol}{20}\, Ni\,Cl_2,\ ges.\ K\,Cl\ \frac{n}{10}\, Hg\,Cl\text{-Elektrode}$$

wurde beobachtet eine Spannung von — 0,576 V. Nach obiger Formel findet man also

$$0{,}337 - 0{,}576 = 0{,}0591 \lg [H^{\cdot}].$$

Die Berechnung ergibt für die Wasserstoffionenkonzentration den Wert:

$$[H^{\cdot}] = 0{,}75 \cdot 10^{-4}$$

d. h. die Lösung ist $0{,}75 \cdot 10^{-4}$-fach normal in Bezug auf den Wasserstoffionengehalt.

Unter der Annahme, daß die Hydrolyse nach der Gleichung $NiCl_2 + HOH = NiClOH + HCl$ erfolgt, läßt sich der Grad der Hydrolyse berechnen. Er würde im angegebenen Beispiel 0,15 % betragen.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem die platinierte Platinelektrode des Wasserstoffelektrodengefäßes mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff gesättigt war, wurde das Gefäß mit der Lösung beschickt und im Thermostaten bei 25° mit der $^1/_{10}$ normal Kalomelektrode in Verbindung gebracht. Dann wurde zunächst in Intervallen von 2 bis 3 Minuten das Ansteigen der E. M. K. verfolgt, bis Konstanz eintrat. Dies war nach etwa 15 bis 30 Minuten der Fall. Von diesem Punkte an wurde die Einstellung mehrere Stunden lang in Zwischenräumen von 10 bis 20 Minuten kontrolliert, wobei nur in ganz wenig Fällen Schwankungen von 1 bis 2 Millivolt beobachtet wurden. Bei den Mangansalzen erreichte die E. M. K. zunächst ein Maximum, und ging dann etwas zurück, um von da an konstant zu bleiben. Als Beispiele seien die folgenden Messungen angeführt:

[1] Auerbach, Zeitschr. f. Elekrochemie XVIII 1, 13 (1912).

$^1/_{20}$ molar $NiCl_2$		$^1/_{100}$ molar $MnCl_2$	
9 h. 38 Min.	—	9 h. 39 Min	—
43	0,2	44	0,2
46	0,47	50	0,39
48	0,56	54	0,592
51	0,574	56	0,610
53	0,575	59	0,599
54	0,576	10 h. 2	0,594
. . . . .		. . . . .	
4 h. 45	0,576	5 h.	0,594

Die beobachteten elektromotorischen Kräfte P und die daraus berechneten prozentischen Hydrolysegrade x sind folgende:

Lösung	Konzentration	P	x
$NiCl_2$	$^1/_{20}$ molar	0,576	0,14
$NiCl_2$	$^1/_{100}$ „	0,579	0,61
$NiBr_2$	$^1/_{20}$ „	0,560	0,22
$NiBr_2$	$^1/_{100}$ „	0,570	0,82
NiJ_2	$^1/_{20}$ „	0,675	0,04
NiJ_2	$^1/_{100}$ „	0,681	0,15
$CoCl_2$	$^1/_{20}$ „	0,579	0,12
$CoCl_2$	$^1/_{100}$ „	0,583	0,53
$CoBr_2$	$^1/_{20}$ „	0,576	0,15
$CoBr_2$	$^1/_{100}$ „	0,578	0,62
CoJ_2	$^1/_{20}$ „	0,627	0,05
CoJ_2	$^1/_{100}$ „	0,630	0,11
$MnCl_2$	$^1/_{20}$ „	0,585	0,11
$MnCl_2$	$^1/_{100}$ „	0,594	0,37
$MnBr_2$	$^1/_{20}$ „	0,580	0,13
$MnBr_2$	$^1/_{100}$ „	0,586	0,51
MnJ_2	$^1/_{20}$ „	0,598	0,07
MnJ_2	$^1/_{100}$ „	0,605	0,29

Die Zahlen der Tabelle weisen einige Unregelmäßigkeiten auf, die sich dadurch erklären, daß die gemessenen Wasserstoffionenkonzentrationen ziemlich nahe der Grenze der Brauchbarkeit der Methode liegen.

H. G. Denham[1], welcher nach derselben Methode Hydrolysemessungen angestellt und auch Nickel- und Kobaltchlorid untersucht hat, fand nur beim Nickelchlorid eine konstante Einstellung. Die Resultate seiner Versuche mit diesem Salze sind

v:	4,4	8,8	17,6	35,2
x:	0,127	0,16	0,23	0,30 %

Denham hatte bei vielen der von ihm untersuchten Lösungen Schwankungen in der E. M. K. beobachtet, die besonders bei frisch hergestellten Lösungen erheblich waren. Ich habe nur in einzelnen Fällen geringfügige Schwankungen beobachtet, da die von mir benutzten Lösungen immer erst einige Zeit nach der Herstellung untersucht worden sind.

Es mag hier noch besonders hervorgehoben sein, daß Bruner[2], der Hydrolysemessungen nach der allerdings weniger empfindlichen Methode der Zuckerinversion ausgeführt hat, in Lösungen von Mangan- und Kobaltchlorid keine nachweisbare Hydrolyse gefunden hat.

---

[1] a. a. O.

[2] Bruner, Zeitschr. f. phys. Chemie 32, 133 (1900).

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Um die Berechnung der Ionenbeweglichkeiten und den Vergleich mit den an binären Elektrolyten gemessenen Zahlen durchführen zu können, ist die Kenntnis des Grenzwertes des Aequivalentleitvermögens für unendliche Verdünnung erforderlich.

Dem Versuche, diesen Grenzwert zu berechnen, stellten sich gewisse Schwierigkeiten entgegen. Während er sich nämlich für binäre Elektrolyte durch graphische oder rechnerische Extrapolation in durchaus befriedigender Weise ermitteln läßt, ist dies für die ternären Elektrolyte nicht der Fall.

Da es bisher noch nicht gelungen ist, den Gang des Aequivalentleitvermögens mit der Verdünnung theoretisch darzustellen, hat man eine Reihe von Extrapolationsformeln rein empirischer Natur aufgestellt, welche sich den experimentellen Befunden teils mehr, teils weniger zutreffend anpassen.

Eine Zusammenstellung dieser Extrapolationsformeln hat Luther in Winckelmann's Handbuch der Physik, Bd. IV, 394 (1905) gegeben. Luther führt die folgenden Formeln an:

1. $\Lambda_\infty - \Lambda = av^{-1}$ F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. 1, 145 (1879)
2. $\Lambda_\infty - \Lambda = av^{-\frac{1}{3}}$ „ „ „ 26, 161 (1885); 5, 385 (1879)
3. $\Lambda_\infty - \Lambda = av^{-1}\Lambda$ W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Ch. 2, 36 (1888)
4. $\Lambda_\infty - \Lambda = av^{-\frac{1}{2}}\Lambda$ Rudolphi, „ „ „ 17, 385 (1895)
5. $\Lambda_\infty - \Lambda = av^{-\frac{1}{2}\frac{3}{2}}\Lambda$ van't Hoff, „ „ „ 18, 301 (1895)

6. $\Lambda_\infty - \Lambda = \mathrm{av}^{1-b}\,\Lambda^{b}$ Storch, Zeitschr. f. phys. Ch. 19, 13 (1896)
Bancroft, „ „ „ „ 31, 148 (1900)
(b meist ca 1,4)

7. $\Lambda_\infty - \Lambda = \mathrm{av}^{-1/3}\,\Lambda^{1/3}$ Barmwater, Ztschr. f. phys. Ch. 28, 31 (1898)

8. $\Lambda_\infty - \Lambda = \mathrm{av}^{-0{,}41504}$ Muller, Comptes Rendus 128, 505 (1898)

9. $\Lambda_\infty - \Lambda = \mathrm{av}^{-1/2}\,\Lambda^{b}$ F. Kohlrausch, Sitzgsber. d. Berl. Ak. d. Wiss. 1900, 1002.

In diesen Formeln bedeuten a und b Konstanten, Λ die Aequivalentleitfähigkeit bei der Verdünnung v.

Die Formeln wurden sämtlich durchgerechnet, erwiesen sich aber für die untersuchten Salze durchgängig als nicht anwendbar. Die aus je zwei Verdünnungen berechneten Werte der Konstanten a wichen teilweise um 60 % und mehr von einander ab. Die Einzelwerte, die für den Grenzwert erhalten wurden, wichen um 5 bis 15 % von einander ab und endlich führten die Mittelwerte, welche die verschiedenen Formeln ergaben, zu Grenzwerten, die sich etwa zwischen 117 und 140 bewegten.

Besonders ausgedehnte Rechnungen wurden mit der von Kohlrausch aufgestellten Formel 9 durchgeführt. Obwohl für den — empirisch zu bestimmenden — Exponenten b eine ganze Reihe verschiedener Werte eingesetzt wurden, erwies es sich als durchaus unmöglich, den Gang des Leitvermögens der behandelten Elektrolyte einigermaßen befriedigend darzustellen. Riedel[1] hat ähnliche Rechnungen für die Jodide durchgeführt, mit gleichfalls durchaus negativem Ergebnis. Ebenso vergeblich waren die Bemühungen aus den Leitfähigkeitsmessungen von Franke und Winston und Jones einen Endwert zu extrapolieren.

Dagegen erwies sich die Extrapolation von Bredig in befriedigender Weise für die Berechnung des Grenzwertes anwendbar.

[1] a. a. O.

Bredig[1] stellt das Leitvermögen für unendliche Verdünnung dar durch die Gleichung

$$\Lambda_\infty = \Lambda_v + d_v$$

in welcher Λ_v das Aequivalentleitvermögen in der Verdünnung v, d_v eine Konstante bedeutet, welche nur von Verdünnung, Temperatur und der Wertigkeit der Ionen abhängig ist. Die Werte von d_v für 2×1-wertige Elektrolyte bei 25° sind nach Bredig:

d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
(27)	22	17	13	9	6,5

(Die Zahlen sind auf $Ohm^{-1}\ cm^{-1}$ umgerechnet.)

Die Extrapolation (vgl. Tab. S. 37) führte zu folgenden Grenzwerten des Aequivalentleitvermögens in unendlicher Verdünnung bei 25°:

	$^1/_2 Ni Cl_2$	$^1/_2 Co Cl_2$	$^1/_2 Mn Cl_2$	$^1/_2 Ni Br_2$	$^1/_2 Co Br_2$
$\Lambda\infty$	127,1	126,9	127,9	129,9	129,7

	$^1/_2 Mn Br_2$	$^1/_2 Ni J_2$	$^1/_2 Co J_2$	$^1/_2 Mn J_2$
$\Lambda\infty$	131,3	128,8	128,6	130,6

welche den weiteren Berechnungen zu Grunde gelegt sind. Mit Hilfe dieser Grenzwerte und der Ueberführungszahlen der Tab. VIII sollen jetzt die Ionenbeweglichkeiten berechnet werden.

1. Beweglichkeiten der Anionen.

Die Horizontalreihen der folgenden kleinen Tabelle geben die Beweglichkeiten des Anions, wie sie sich aus der Verbindung mit dem in der Ueberschrift genannten Kation auf die eben angegebene Weise bei 25° bestimmen:

	$^1/_2 Ni$	$^1/_2 Co$	$^1/_2 Mn$	
$^v Cl$	77,00	76,30	77,17	(75,3)
$^v Br$	78,76	78,27	80,21	(77,8)
$^v J$	77,72	77,74	79,25	(76,3)

[1] Bredig, Zeitschr. f. phys. Ch. 13, 197 (1894).

Der letzte Wert in jeder Zeile gibt die Beweglichkeiten des Cl'-, bezw. Br'-, bezw. J'-Ions an, wie sie sich nach der Formel (s. a. f. S.)

Extrapolation der Λ_∞-Werte (nach Bredig)

Nickelchlorid					Nickelbromid			
v	Λ_v	d_v	Λ_∞	Λ_∞ (Mittel)	Λ_v	d_v	Λ_∞	Λ_∞ (Mittel)
32	99,6	27	126,6	127,1	103,0	27	130,0	129,9
64	105,4	22	127,4		108,3	22	130,3	
128	110,6	17	127,6		112,9	17	129,9	
256	114,5	13	127,5		117,2	13	130,2	
512	117,6	9	126,6		120,6	9	129,6	
1024	120,4	6,5	126,9		123,1	6,5	129,6	

Kobaltchlorid					Kobaltbromid			
v	Λ_v	d_v	Λ_∞	Λ_∞ (Mittel)	Λ_v	d_v	Λ_∞	Λ_∞ (Mittel)
32	99,4	27	126,4	126,9	102,7	27	129,7	129,7
64	105,2	22	127,2		108,0	22	130,0	
128	110,5	17	127,5		112,7	17	129,7	
256	114,3	13	127,3		116,9	13	129,9	
512	117,4	9	126,4		120,3	9	129,3	
1024	120,0	6,5	126,5		123,0	6,5	129,5	

Manganchlorid					Manganbromid			
v	Λ_v	d_v	Λ_∞	Λ_∞ (Mittel)	Λ_v	d_v	Λ_∞	Λ_∞ (Mittel)
32	100,0	27	127,0	127,9	103,8	27	130,8	131,3
64	105,8	22	127,8		109,2	22	131,2	
128	111,0	17	128,0		114,6	17	131,6	
256	115,3	13	128,3		118,8	13	131,8	
512	119,0	9	128,0		122,5	9	131,5	
1024	122,0	6,5	128,5		124,6	6,5	131,1	

$$v_t = v_{18} \left(1 + \alpha_{18} [t-18]\right)$$

aus den von Kohlrausch für binäre Elektrolyte gegebenen bei 18° gültigen Werten

$$v_{Cl} = 65{,}4 \qquad v_{Br} = 67{,}6 \qquad v_J = 66{,}4$$

vermittels der für das Intervall 18° bis 26° geltenden Temperaturkoeffizienten

0,0216 für das Cl'-Ion
0,0215 „ „ Br'- „
0,0213 „ „ J'- „

für $t = 25°$ berechnen.

2. Beweglichkeiten der Kationen.

Für diese ergeben sich in entsprechender Darstellung die Werte

	Cl'	Br'	J'
$u_{1/2\,Ni}$	50,1	51,1	51,1
$u_{1/2\,Co}$	50,6	51,4	50,9
$u_{1/2\,Mn}$	50,7	51,1	51,3

Läßt man dagegen die Aequivalentleitfähigkeiten beiseite und berechnet die Kationenbeweglichkeiten aus den Ueberführungszahlen und den — an binären Elektrolyten gemessenen — Werten

$$v_{Cl} = 75{,}3 \qquad v_{Br} = 77{,}8 \qquad v_J = 76{,}3$$

von Kohlrausch, so erhält man

	Cl'	Br'	J'
$u_{1/2\,Ni}$	49,0	50,5	50,1
$u_{1/2\,Co}$	49,9	51,1	50,0
$u_{1/2\,Mn}$	49,5	49,6	49,4

Aus diesen Ionenbeweglichkeiten läst sich nun umgekehrt der Grenzwert des Aequivalentleitvermögens für unendliche Verdünnung zusammensetzen:

	$^1/_2 NiCl_2$	$^1/_2 NiBr_2$	$^1/_2 NiJ_2$
$\Lambda\infty$	124,3	128,3	126,4
	$^1/_2 CoCl_2$	$^1/_2 CoBr_2$	$^1/_2 CoJ_2$
$\Lambda\infty$	125,2	128,9	126,3
	$^1/_2 MnCl_2$	$^1/_2 MnBr_2$	$^1/_2 MnJ_2$
$\Lambda\infty$	124,8	127,5	125,7.

Der Uebersicht wegen seien sämtliche Werte umstehend nochmals in einer Tabelle zusammengestellt. In die Tabelle sind auch die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten $V = \frac{v}{F}$ (vgl. S. 6) der Anionen aufgenommen, einmal so, wie sich aus der Kombination der Ueberführungszahl mit dem Grenzwert des Aequivalentleitvermögens, und zweitens, so wie sie sich aus den Beweglichkeitswerten von Kohlrausch berechnen. Alle Zahlen der Tabelle, welche nicht auf unmittelbarer Beobachtung beruhen, sind eingeklammert.

Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß die Beweglichkeiten der Anionen höher ausfallen als in binären Elektrolyten; bezw., daß die Beweglichkeiten der Kationen sich zu klein ergeben, wenn man sie aus der Ueberführungszahl und der für binäre Elektrolyte geltenden Anionenbeweglichkeit berechnet. Natürlich fällt auch der Grenzwert des Aequivalentleitvermögens zu niedrig aus, wenn man ihn unter Zugrundelegung der Beweglichkeitswerte von Kohlrausch ermittelt.

Hierauf hat bereits Drucker[1] hingewiesen, der dieselben Verhältnisse beim Zinkchlorid vorfand.

Die vorliegenden experimentellen Befunde bestätigen eine Bemerkung Kohlrausch's in seiner eingangs erwähnten Arbeit. Kohlrausch sagt dort bei der Besprechung der 2×1-wertigen Elektrolyte: „Aus den ebenfalls nicht zahlreichen Kombinationen von $\Lambda\infty$ und n berechnen sich die Beweglichkeiten der einwertigen Ionen durchschnittlich um 2% größer, als aus ihren Salzen miteinander".

[1] Abegg, Handb. d. anorg. Ch. II 2; 324 (1905).

	$NiCl_2$	$CoCl_2$	$MnCl_2$	$NiBr_2$	$CoBr_2$	$MnBr_2$	NiJ_2	CoJ_2	MnJ_2
n	0,6058	0,6013	0,6034	0,6063	0,6035	0,6105	0,6035	0,6045	0,6068
$\Lambda\infty$ (beob.)	127,1	126,9	127,9	129,9	129,7	131,3	128,8	128,6	130,6
$\Lambda\infty$ (ber.)	(124,3)	(125,3)	(124,8)	(128,3)	(128,9)	(127,5)	(126,4)	(126,3)	(125,7)
v aus n, $\Lambda\infty$	77,00	76,30	77,17	78,76	78,27	80,21	77,72	77,74	79,25
(v) nach F. K.		(75,3)			(77,8)			(76,3)	
$V \cdot 10^7$	7976	7903	7994	7973	8108	8700	8050	8053	8209
$(V) \cdot 10^7$		(7800)			(8059)			(7903)	
u aus n, $\Lambda\infty$	50,1	50,6	50,7	51,1	51,4	51,4	51,1	50,9	51,3
(u) aus n, (v)	(49,0)	(49,9)	(49,5)	(50,5)	(51,1)	(49,6)	(50,1)	(50,0)	(49,4)

Es wäre nun zu erwägen, ob vielleicht die Hydrolyse die Abweichungen von den an binären Elektrolyten gemessenen Anionenbeweglichkeiten erklären könnte. Die direkte elektromotorische Messung zeigt zwar, daß eine wenn auch kleine, so doch immerhin meßbare Hydrolyse vorhanden ist, welche, wie eine einfache Rechnung zeigt, natürlich auch einen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausübt, infolge der großen Beweglichkeit des Wasserstoffions. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß die Ergebnisse der elektromotorischen Messung doch etwas zu hoch ausgefallen sind, da eben die zu messenden Wasserstoffionenkonzentrationen sehr nahe der Grenze der Anwendbarkeit der Methode lagen.

Die Ergebnisse der elektromotorischen Messung stehen tatsächlich auch im Gegensatz zu anderen Befunden.

Wie Riedel[1] zeigte, erfolgt die Abscheidung der Metalle durch den elektrischen Strom aus den Lösungen der Jodide streng gemäß dem Faraday'schen Gesetz. Er erhielt folgende Zahlen:

Lösung	Im Voltameter abg. Ag.	Metall berechnet	Metall gefunden
$^1/_{200}$ molar NiJ_2	0,0910	0,0249	0,0248
„ „ CoJ_2	0,1300	0,0355	0,03543
„ „ MnJ_2	0,1226	0,0312	0,03125
„ „ MnJ_2	0,1194	0,0608	0,06072

Hiernach würden die Lösungen nicht hydrolysiert sein.

Ebenso deuten auch die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen nicht auf eine merkbare Hydrolyse hin.

Die Anwendbarkeit der Bredig'schen Regel[2] beweist, daß die in den elektromotorisch untersuchten Konzentrationen etwa vorhandene geringe hydrolytische Dissoziation in den geringeren Konzentrationen nicht fortschreiten kann. Denn die Extrapolation von Λ_∞ nach Bredig[3] führt immer wesentlich zum

[1] a. a. O.
[2] Vgl. S. 36.
[3] Siehe Tab. S. 37.

gleichen Wert, einerlei ob er aus dem für $v = 32$ oder $v = 1024$ ermittelten Λ-Wert extrapoliert ist.

Endlich fehlt bei den behandelten Elektrolyten durchaus das Kriterium, auf welches sich die Hydrolysemessungen durch Leitfähigkeitsbestimmungen gründen, nämlich die abnorm hohen Differenzen der Aequivalentleitfähigkeitswerte in den verschiedenen Verdünnungen.

Nach den Messungen von Ostwald zeigen normal dissoziierte und analog gebaute Salze in den Werten der Aequivalentfähigkeiten zwischen zwei gleichen Verdünnungen eine annähernd konstante Differenz, z. B.:

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = n_1 \, n_2 \, C$$

wobei n_1 n_2 die Wertigkeiten von Kation und Anion, C eine Konstante annähernd gleich 10[1].

Es muß sich also im vorliegenden Falle die Differenz etwa gleich 20 ergeben. Bildet man die Differenzen für die einzelnen Salze, so findet man:

$NiCl_2$	$CoCl_2$	$MnCl_2$	$NiBr_2$	$CoBr_2$	$MnBr_2$
20,8	20,6	22,0	20,1	20,3	20,8

Berücksichtigt man, daß Ley für das nichthydrolysierte „Normalsalz“ seiner Messungen, das Baryumchlorid, die Differenz gleich 20,0 fand, so kann es wohl als ausgeschlossen gelten, daß die oben festgestellten Abweichungen vom Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen durch Hydrolyse bedingt sind.

Nach den Befunden dieser Arbeit fügen sich die ternären Elektrolyte dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen nicht.

Bevor die Frage endgültig und allgemein entschieden werden kann, ist abzuwarten, bis der Gang des Aequivalentleitvermögens ternärer Elektrolyte in befriedigenderer Weise

---

[1] Vgl. H. Ley, Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 193 (1899).

bekannt ist, als heutzutage. Denn der Bredig'schen Extrapolation, auf der letzten Endes alle Schlußfolgerungen beruhen, fehlt jede theoretische Deutung. Obwohl sie sich den bei den untersuchten Elektrolyten vorliegenden Verhältnissen in befriedigender Weise anpaßte, bleibt es denkbar, daß eine andere Darstellung des Ganges des Aequivalentleitvermögens der ternären Elektrolyte mit der Verdünnung — die aber noch abzuwarten ist — zu Resultaten führt, die mit dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen in Einklang stehen.

Vorläufig kommen wir nicht über den Standpunkt hinaus, den Kohlrausch in seiner oft erwähnten Arbeit mit folgenden Worten ausdrückt: „Diese Umstände sprechen dagegen, daß man zur Zeit ein System von Ionenbeweglichkeiten aufzustellen sucht, in welches man die zweiwertigen und die einwertigen Ionen mit gleichem Gewicht einführt. Es erscheint vielmehr ratsam, die vortreffliche Uebereinstimmung innerhalb der einwertigen Ionen bestehen zu lassen und, zu praktischen Zwecken, sich bei den zweiwertigen Ionen auf Zahlen zu beschränken, welche man, die Unstimmigkeiten, so gut es eben geht, ausgleichend, als Näherungswerte an die einwertigen Ionen anschließt."

Als solche Näherungswerte würden hiernach auch die oben gegebenen Ionenbeweglichkeiten zu gelten haben.

Zusammenfassung.

Von den ternären Elektrolyten Nickelchlorid, Nickelbromid, Kobaltchlorid, Kobaltbromid, Manganchlorid, Manganbromid wurden ermittelt:

1. Die Ueberführungszahlen;
2. Die Aequivalentleitfähigkeiten.

Es ist gezeigt, daß nur das Bredig'sche Extrapolationsverfahren zu einem brauchbaren Grenzwert des Aequivalentleitvermögens führt.

3. Die Hydrolysegrade.

Es ist gezeigt, daß der Grad der Hydrolyse außerordentlich gering ist. Die Salze können demnach als praktisch nicht hydrolysiert angesehen werden.

Die Ionenbeweglichkeiten der untersuchten ternären Elektrolyte weisen die schon von Kohlrausch besprochenen Unstimmigkeiten gegenüber den an binären Elektrolyten gefundenen Zahlen auf.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	5—8
Ergebnisse der Messungen	9—33
I. Ueberführungsmessungen	9—23
II. Leitfähigkeitsmessungen	24—29
III. Hydrolysemessungen	30—33
Diskussion der Ergebnisse	34—43
Zusammenfassung	44

Die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen sind auf Anregung von Herrn Professor Dr. Tubandt in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Institutes der Universität ausgeführt worden. Für das Interesse, mit dem Herr Professor Tubandt dauernd den Fortgang meiner Arbeiten verfolgte und für die weitgehende Unterstützung, die er mir dabei zu teil werden ließ, sage ich ihm aufrichtigen Dank.

Ebenso statte ich Herrn Geheimrat Dorn für seine bereitwillige Uebernahme des Referates meiner Arbeit meinen ergebensten Dank ab.

Lebenslauf.

Ich, Walter Felix Althammer, evangelischer Konfession und sächsischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 25. März 1890 zu Hasserode (Provinz Sachsen). Nach dreijährigem Besuch der Bürger- bezw. Mittelschule zu Wernigerode und Halle ging ich Ostern 1899 auf die Städtische Oberrealschule zu Halle a. d. S. über, welche ich am 12. März 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Zu Beginn des Sommersemesters 1908 bezog ich die Universität Halle, um Medizin zu studieren, welches Studium ich nach meinem ersten Semester mit dem der Physik, Chemie und Mathematik vertauschte. Meine Ausbildung in diesen Fächern erhielt ich hauptsächlich in den Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren Geh.-Rat Dorn, Vorländer, Tubandt und Gutzmer. Unter meinen Lehrern bin ich den genannten Herren zu besonderem Danke verpflichtet.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 6. November 1912. Seitdem bin ich Assistent der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Halle.